



# 特 許 願

(特許法第30条第1項の規定による特許出願)

昭和50年 1 月 7 日

特許庁長官 坂 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 炭化けい素層形成用黒鉛基材

2. 発明者

住 所 神奈川県横浜市青山区3-28-19

氏 名 角 田 良 五 郎 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 東京都港区北青山一丁目2番3号

氏 名 (304) 東 南 電 機 有 限 公 司  
取締役社長 島 越 龍 備

4. 代 理 人 下 107

住 所 東京都港区北青山一丁目2番3号(青山ビル)

氏 名 (7122) 弁 理 士 高 畑 正 也

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願書副本 1 通
- (4) 委 任 状 1 通

(5) 特許法第30条第4項に基づく説明書及び  
刊行物の掲載部分 1 通

50 004287

明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化けい素層形成用黒鉛基材

## 2. 特許請求の範囲

粒径0.1mm以下の被粉骨材で構成され、かつ基材気孔率が10～30%の特性を備えてなることを特徴とする炭化けい素層形成用黒鉛基材。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、均質緻密構造を有する炭化けい素層を迅速に形成する目的に最適な黒鉛基材に関する。

黒鉛基材面に炭化けい素層を形成する手法については、従来から種々提案されているが、これらの基本的技法は大別して直接沈着法と界面反応法とに区分けすることができる。

直接沈着法は、黒鉛基材面に生成炭化けい素を直接的に沈着して層形成するもので、典型的には炭化水素などの炭素源を含んだハロゲン化けい素化合物を還元性気流中で熱分解して炭化けい素を生成し、加熱状態の黒鉛基材面に直接沈着する方

## ① 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 51 - 80317

④公開日 昭51. (1976) 7.13

②特願昭 50 - 4287

②出願日 昭50. (1975) 1. 7

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

6816 41

7059 41

7203 41

2121 41

7141 41

⑤日本分類

20(3)C21

15 N11

20(3)A111

20(3)D12

14 E2

⑤Int. Cl<sup>2</sup>

C04B 35/54

C01B 31/36

C04B 41/06

C01B 31/04

法が知られている。

一方、界面反応法は炭化けい素源を高価黒鉛基材と接触させ界面反応により炭化けい素層を形成するもので、たとえばハロゲン化けい素化合物を還元性気流中で熱分解して、一旦黒鉛基材面に金属けい素として沈着した後、金属けい素の融点以上の温度域で基材黒鉛と沈着金属けい素とを界面反応させて炭化けい素層を形成する方法（以下、「固相界面反応法」という。）、あるいは、二酸化けい素を炭素または金属けい素などで加熱還元して生成した一酸化けい素ガスを高価黒鉛基材に接触させ、界面反応により炭化けい素層を形成する方法（以下、「気相界面反応法」という。）が知られている。

このうち、直接沈着法により形成された炭化けい素層は優れた均質緻密性を有するが、急激な熱サイクルを受けると層間が剥離し易い欠点がある。

これに引きかえ界面反応法で形成された炭化けい素層は、界面が基材黒鉛と化学的に結合してい



るため層間剝離現象は起生しないが、用いる基材炭鉛の特性によつて層形成速度および生成される炭化けい素層の緻密性、組織均質性などが大きく変動する懸念がある。

発明者らは、上記のように界面反応法による炭化けい素層の形成速度および均質緻密化の強弱要因が基材炭鉛の特性に影響される点に着目して種々検討を加えた結果、これらは主に炭鉛基材を構成する骨材の粒径と成形体とした場合の基材気孔率に依存するとの知見を得、さらに粒径0.1μm以下の微粉骨材から構成され、かつ基材気孔率が10～30%の特性を備えた炭鉛基材を選択適用すれば、常に均質緻密な炭化けい素層が迅速に形成できる事実を確認した。

まず、基材炭鉛を構成する骨材の粒径は炭化けい素の形成速度を組織の均質性に與与する因子となる。

一般に炭鉛基材は石油コークスなどの微粒を骨材とし、これをタービツチなどのバインダーと混合した後、成形、焼成、炭鉛化の各工程を経て

0.1μm以下の骨材を用意するためには、石油コークスなど通常使用される炭素質物を微粉砕するか、歴史的に超微粉として製造されるカーボンブラックをそのまま適用することができる。

基材気孔率は、炭化けい素層の形成速度と緻密割合に關係する因子となる。

上述のとおり、骨材粒径は基材炭鉛を構成する個々の粒子が炭化けい素化するに要する速効因子として相關性を有するが、基材気孔率は基材炭鉛面に形成される炭化けい素の層厚形成速度に關係する。

界面反応法においては、炭化けい素層の形成速度は炭化けい素源の基材炭鉛組織に対する浸透あるいは拡散速度に依存するため、基材炭鉛の気孔構造に大きく影響を受ける。とくに気相界面反応法による場合には、次式の反応過程をとり、炭化けい素の生成は同時に一酸化炭素ガスの副生を伴うため、炭化けい素の生成を円滑に進行させるためには、用いる基材炭鉛が副生一酸化炭素ガスを速やかに反応界面から脱離し得るに十分な気孔率



特開 昭51-80317 (2)

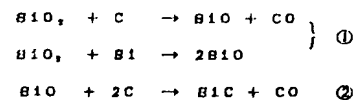
製造される。炭鉛基材に炭化けい素層が形成される進行過程を考察すると、炭化けい素の生成は骨材粒子の表面部から中心部に向つて断時的に順次形成されていくが、中心部に近づくに従つて炭化けい素源（B1またはB10）の浸透あるいは拡散速度が鈍化し形成速度は著しく遅くなる。

したがつて、骨材の構成粒子が大きい場合には、表面のみが炭化けい素化され中心部は未反応の炭鉛質が残留した不均質な組織構造を呈する結果を招き、例えば高温揮動材など苛酷な使用目的に供した際には、炭鉛質部分が露出し酸化消耗を起す事態が発生する。

第1図は、予め炭鉛化した粒径の異なるコークス粉末を気相界面反応法により、反応温度1850℃、反応時間2時間の条件で炭化けい素化したものにつき、真比重を測定して粒子の炭化けい素割合を関係図として示したものである。

図の結果から、骨材粒径が0.1μm以下の微粉末で構成された炭鉛基材は実用的反応時間内に完全に炭化けい素化することが判明する。

を備える必要がある。



第2図は、気相界面反応法を用い気孔率の異なる炭鉛基材の表面を1850℃で2時間炭化けい素化した場合の形成層厚を基材気孔率との関係図として示したものである。

炭化けい素層の厚さは基材気孔率が10%を超えると絶対に増大する。この結果から実用的な炭化けい素層厚を迅速に形成するためには少なくとも10%以上の気孔率を備えた炭鉛基材を用いねばならない。

他面、基材気孔率が30%を超えると形成される炭化けい素層の組織が緻密になり、耐酸化効果が阻害される結果を招来する。

このため緻密度でかつ実用的層厚を有する炭化けい素層を迅速に形成するためには、炭鉛基材が10～30%、望ましくは15～25%の気孔率を備える必要がある。

黒鉛基材の気孔率は、製造時、使用する骨材およびバインダーの性質、配合比、成形圧力などを適宜選定することによつて調整することができる。

以上のように本発明によれば、常に均質緻密性を有する炭化けい素層を迅速かつ円滑に形成する目的に最適な黒鉛基材を提供されるから、耐酸化耐塩基性が要求されるあらゆる分野に適用して有効な炭化けい素被覆黒鉛基材が安定かつ廉価に製造できる利益がある。

#### 実施例

粒径の異なる石油コークス粉末を骨材として用い、タービン漆バインダーとの配合比、押出成形圧力などの条件を変えて、異なる気孔率を備えた黒鉛基材（直径50mm、長さ50mm）を製造した。

これら黒鉛基材面に、次のようにして気相界面反応法により炭化けい素層を形成した。

二酸化けい素粉600gと金属けい素粉200gをモル比0.8の割合で混合し、黒鉛坩堝に充填して反応容器の上部に固定し、下部に黒鉛基材を設

置した。

ついで反応容器を密閉し、クリプトールガに移して坩堝をブリーズで被包した後、加温を1900°Cに昇温し、この温度に3時間保持した。

形成した炭化けい素層につき、層厚、均質性、緻密性を測定し、基材黒鉛の構造特性と対比して下表を示した。

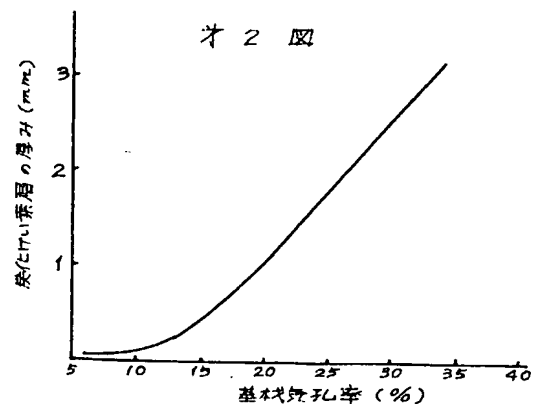
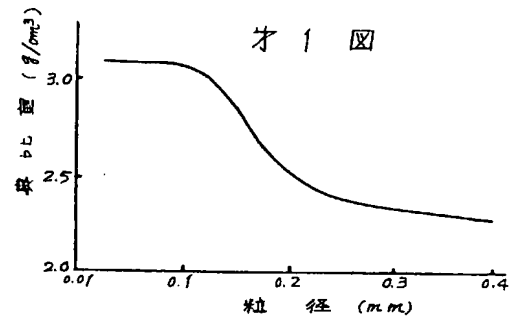
なお、均質性は炭化けい素層を剥離しこれを粉末にして測定した真比重値として、また緻密性は炭化けい素被覆黒鉛基材そのものを空気中で900°Cに3時間保持し、この場合の酸化消耗に基づく重量減少率としてそれぞれ示した。

骨材粒径 (mm)	基材気孔率 (%)	炭化けい素層		
		層厚 (mm)	均質性 真比重 (g/cm <sup>3</sup> )	緻密性 重量減少率 (%)
0.5	20.3	1.61	2.40	0.08
0.2	25.4	2.63	2.65	1.01
0.2	15.9	0.83	2.68	0.02
0.1	33.2	4.08	3.15	8.90
0.1	29.8	3.21	3.13	1.29
0.1	15.8	0.88	3.16	0.00

0.1	10.5	0.21	3.12	0.00
0.1	8.1	0.10	3.10	0.00
0.08	34.8	4.18	3.15	8.99
0.08	24.6	2.22	3.17	0.92
0.08	12.5	1.25	3.15	0.00
0.08	9.6	0.14	3.12	0.00

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の条件効果を確認するための実験結果を示したもので、第1図は骨材粒径と形成炭化けい素層の真比重との関係を、また第2図は基材気孔率と炭化けい素層厚との関係を示したものである。



特開 昭51- 80317 (4)

6. 前記以外の発明者

手続補正書 (自発)

昭和51年 2月12日

住所 神奈川県横浜市川崎区新川崎 1-12-10  
氏名 舟田 隆  
住所 神奈川県横浜市川崎区新川崎 1-12-5  
氏名 舟田 隆

特許庁長官 片山 石 郎 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第4287号

2. 発明の名称

炭化けい素形成用黒鉛基材

3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

東京都港区北青山一丁目2番3号

(304) 東海カーボン株式会社

取締役社長 島 越 龍 彦

4. 代理人

東京都港区北青山一丁目2番3号(青山ビル)

東海カーボン株式会社内

(7122) 弁理士 高 畑 正 也

5. 補正の対象

明細書

6. 補正の内容

別紙のとおり

- (1) 明細書第3頁第16行目に記載の「形成速度を」を「生成速度の」に訂正。
- (2) 明細書第4頁第16行目に記載の「炭化けい炭度合」を「炭化けい炭化度合」に訂正。
- (3) 明細書第7頁第19行目に記載の「0.8」を「0.7」に訂正。

以 上

名 称 変 更 届

昭和50年6月11日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

特願第 50-4287

2. 発明の名称

炭化けい素層形成用黒鉛基材

3. 名称を変更した者

出願人

住 所 東京都港区北青山一丁目2番3号

旧名称 東海電極炭素株式会社

新名称 東海カーボン株式会社

4. 代理人

東京都港区北青山一丁目2番3号(青山ビル)

東海カーボン株式会社内

(7122) 弁理士 高 畑 正 也

5. 添付書類の目録

- (1) 名称変更を証明する書面 登記簿抄本1通  
(同時提出の特願第44-5687号添付のものを使用する。)

原本と対照済

修正メモ済



証 明 書

特開 51-80317 (5)

昭和49年12月18日

日本化学会関東支部 御中

角 田 康 五 郎  
角 田 隆  
島 田 重 一

貴支部が共催された炭素材料学会第1回年会において、  
昭和49年11月19日付で発行された「炭素材料学会第  
1回年会・要旨集」110～111頁に上記の者が講演  
予稿「黒鉛材のBIC被覆について」を発表し講演したこ  
とを御証明いたします。

なお、本証明書は、特許法第30条第1項に該当するこ  
とを証明する書面として使用するものです。

上記の件を証明します。 49.12.21

〒101  
東京都千代田区神田駿河台1-5-1  
社団法人日本化学会  
会 長 赤 松 秀 雄